

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004697

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-097649

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.2003

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
HARADA YUJI
KAWAI YOSHIO

(30)Priority

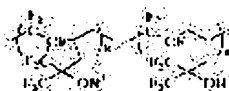
Priority number : 2002103585 Priority date : 05.04.2002 Priority country : JP

(54) RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material which excels not only in transmittance to vacuum UV light but in an etching resistance and more particularly a chemically amplified resist material and a pattern forming method using the same.

SOLUTION: The resist material contains a polymeric compound (i) including the recurring units k and m expressed by chemical formula (1) (R1 and R2 are hydrogen atoms or acid-labile groups and $0 < k < 1$, $0 < m < 1$, and $0 < k + m \leq 1$) and a polymeric compound (ii) including the recurring units in which the hydrogen atoms of carboxyl groups are substituted with the acid-labile groups.



(11)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 2004 4697 A 2004.1.8

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4697

(P2004-4697A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 7/039

H01L 21/027

F I

G03F 7/039

G01

H01L 21/30

502R

テーマコード(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2003-97649 (P2003-97649)
 (22) 出願日 平成15年4月1日(2003.4.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-103585 (P2002-103585)
 (32) 優先日 平成14年4月5日(2002.4.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(特許庁注: 以下のものは登録商標)
 テフロン

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (72) 発明者 島山 潤
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
 信越化学工業株式会社新機能材料技術研
 究所内

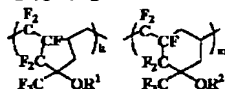
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 一般式(1)に示される繰り返し単位k及びmを含む高分子化合物(i)と、カルボキシ基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位を含む高分子化合物(ii)とを含むレジスト材料。

【化1】



(1)

(R¹、R²は水素原子又は酸不安定基であり、0 < k < 1、0 < m < 1、0 < k + m ≤ 1。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下の波長における透明性に優れた樹脂(i)と、アルカリ溶解のコントラストが優れている樹脂(ii)のブレンドをベース樹脂として用いることによりレジストの透明性とアルカリ溶解コントラストが向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有することがわかった。

【選択図】 なし

(2)

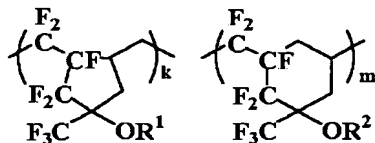
JP 2004 4697 A 2004.1.8

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)に示される繰り返し単位 k 及び m を含む高分子化合物(i)と、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位を含む高分子化合物(ii)とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【化 1】



(1)

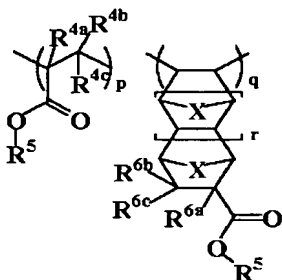
10

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は酸不安定基であり、 $0 < k < 1$ 、 $0 < m < 1$ 、 $0 < k + m \leq 1$ である。)

【請求項 2】

カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位が、下記一般式(2)において、繰り返し単位 p 及び q であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【化 2】



(2)

20

(式中、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} は同一又は異種の水素原子、メチル基、シアノ基、フッ素原子、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基である。 R^5 は酸不安定基、 X はメチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり、 r は0又は1である。)

30

【請求項 3】

(A) 請求項1又は2記載の高分子化合物(i)及び(ii)のアレンジ物、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 4】

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項3記載のレジスト材料。

【請求項 5】

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項3又は4記載のレジスト材料。

40

【請求項 6】

(1) 請求項3乃至5のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
(2) 次に加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 7】

前記高エネルギー線がArFエキシマレーザー、F₂レーザー、Ar₂レーザー又は軟X線であることを特徴とする請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

50

(3)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった（特許文献1：特公平2-27660号公報、特許文献2：特開昭63-27829号公報等に記載）。また、i線（365nm）からKrF（248nm）への短波長化は大きな変革をもたらし、KrFエキシマレーザー用レジスト材料は0.30ミクロンプロセスに始まり、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

【0003】

Arf（193nm）では、0.13μm以下のデザインルールの加工が期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性及び必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている（特許文献3：特開平9-73173号公報、特許文献4：特開平10-10739号公報、特許文献5：特開平9-230595号公報、特許文献6：国際公開第97/33198号パンフレット参照）。

【0004】

F₂（157nm）に関しては0.10μm以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0005】

また、αCF₃アクリル酸セブチルと5-（2-ヒドロキシ-2,2-ビストリフルオロメチル）エチル-2-ノルボルネンとの共重合体、αCF₃アクリル酸セブチルと3-（ヒドロキシビストリフルオロメチル）メチルスチレンとの共重合体が、高透明かつドライエッチング耐性に優れたレジスト用ポリマーであると報告されている（非特許文献1：Proc. SPIE Vol. 4345, P273（2001）、Polymer design for 157-nm chemically amplified resists参照）。しかしながら、これでも吸光度は3程度であり、前記報告でも膜厚1000Å程度のパターン形成例が報告されたにとどまり、更に透過率を向上させる必要がある。2000Å以上で矩形なパターンを得るためには吸光度2以下が必要であると言われている。しかしながら、ドライエッチング耐性とアルカリ溶解性、密着性、透明性等全ての特性を満足した材料は未だ報告されていない。

更に、非常に高透明な樹脂（非特許文献2：Proc. SPIE Vol. 4690, P76（2002）、Synthesis of novel fluoropolymer for 157nm photoresists by cyclo-Polymerization参照）が提案されている。このものは、吸光度が1以下であり、基板密着性にも優れ、膜厚2000Å以上の適用が期待される。

【0006】

(4)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

しかし、このものは、アルコール基を溶解性基として用いており、酸脱離基が脱離した過露光部領域での溶解速度が低いことが欠点である。過露光部領域での溶解速度を向上させるためには、酸脱離によってカルボン酸が発生するポリマーの添加が効果的と考えられる。

【0007】

例えば、前述の、Proc. SPIE Vol. 4345, P273 (2001), Polymer design for 157-nm chemically amplified resistsで提案された4種類のポリマーフラットフォームはカルボン酸発生型のポリマーである。また、主鎖がフッ素化され、酸不安定基で置換されたポリアクリル酸エステルが提案されている（特許文献7：特開2001-233917号公報参照）。

【0008】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭63-27829号公報

【特許文献3】

特開平9-73173号公報

【特許文献4】

特開平10-10739号公報

【特許文献5】

特開平9-230595号公報

【特許文献6】

国際公開第97/33198号パンフレット

【特許文献7】

特開2001-233917号公報

【非特許文献1】

Proc. SPIE Vol. 4345, P273 (2001), Polymer design for 157-nm chemically amplified resists

【非特許文献2】

Proc. SPIE Vol. 4690, P76 (2002), Synthesis of novel fluoropolymers for 157nm photoresists by cyclo-polymerization

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300nm以下、特にArF (193nm)、F₂ (157nm)、Kr₂ (146nm)、KrAr (134nm)、Ar₂ (126nm)等の真空紫外光における透過率に優れるだけでなく、エッチング耐性にも優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)で示されるアルコールを溶解性基として持つ環状ポリマーと、カルボキシ基の水素原子が酸不安定基で置換されたポリマーとをブレンドすることによって、透明性が非常に高く、かつ溶解コントラストが高く、厚い膜厚で高アスペクト比のパターンを形成できるレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明に至ったものである。

【0011】

即ち、本発明は下記のレジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

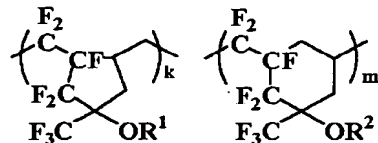
(5)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

請求項 1 :

下記一般式 (1) に示される繰り返し単位 k 及び m を含む高分子化合物 (i) と、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位を含む高分子化合物 (ii) とを含むことを特徴とするレジスト材料。

【化 3】



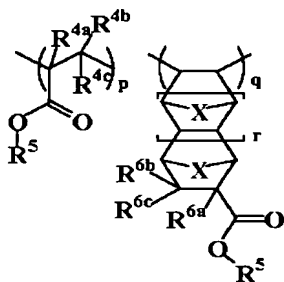
(1)

(式中、 R^1 、 R^2 は水素原子又は酸不安定基であり、 $0 < k < 1$ 、 $0 < m < 1$ 、 $0 < k + m \leq 1$ である。)

請求項 2 :

カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位が、下記一般式 (2) において、繰り返し単位 p 及び q であることを特徴とする請求項 1 記載のレジスト材料。

【化 4】



(2)

(式中、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} は同一又は異種の水素原子、メチル基、シアノ基、フッ素原子、又は炭素数 1~4 のフッ素化されたアルキル基である。 R^5 は酸不安定基、 X はメチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり、 r は 0 又は 1 である。)

請求項 3 :

- (A) 請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物 (i) 及び (ii) のブレンド物、
- (B) 有機溶剤、
- (C) 酸発生剤

を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項 4 :

更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項 3 記載のレジスト材料。

請求項 5 :

更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項 3 又は 4 記載のレジスト材料。

請求項 6 :

- (1) 請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
 - (2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線で露光する工程と、
 - (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
- を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項 7 :

前記高エネルギー線が ArF エキシマレーザー、F₂ レーザー、Ar₂ レーザー又は軟 X 線であることを特徴とする請求項 6 記載のパターン形成方法。

【0012】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

10

20

30

40

50

(6)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

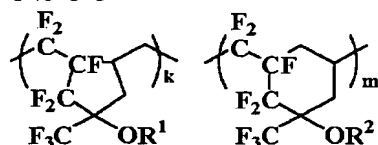
本発明者の検討によれば、157nm付近の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化と同時に、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきた。実際、ポリビニルフェノールの芳香環にフッ素を導入したポリマーによって透過率の向上が確認された（特開2001-146505号公報）。しかしながら、このベースポリマーはF₂レーザーの高エネルギー光の照射によりネガ化が進行することが顕著になり、レジストとしての実用化は難しいことが判明した。これに対し、アクリル系樹脂やノルボルネン誘導体由来の脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物にフッ素を導入したポリマーは、吸収が低く抑えられ、さらにネガ化の問題も解決できることがわかった。

【0013】

これに対し、本発明は、下記一般式(1)の繰り返し単位k及びmを含む高分子化合物(i)と、カルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位を含む高分子化合物(ii)とを併用するもので、これによって透明性が高く、溶解コントラストが高く、厚い膜厚で高アスペクト比のパターンを形成できるものである。

【0014】

【化5】



(1)

(式中、R¹、R²は水素原子又は酸不安定基であり、0 < k < 1、0 < m < 1、0 < k + m ≤ 1である。)

【0015】

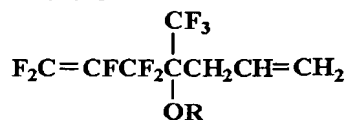
ここで、上記一般式(1)で示されるポリマー(i)は、フッ素含有率が高く、吸収の原因となるカルボニル基もフェニル基も存在せず、非常に高透明な樹脂である。なお、上記式において、0 < k < 1、0 < m < 1であり、重合条件によってkとmの比が変わるが、好ましくはk、mどちらも0.2以上0.8以下の範囲である。R¹、R²は水素原子又は酸不安定基である。酸不安定基の置換率はR¹とR²との合計の3～50モル%、特に5～40モル%が好ましい範囲である。

【0016】

一般式(1)に示されるポリマー(i)は、下記モノマーによって重合される。下記RはR¹、R²と同一でもよいが、カルボニルメチル基とし、重合後これをアルカリ加水分解によって水素原子にしてから、水素原子を酸不安定基で置換してもよい。

【0017】

【化6】



【0018】

上記モノマーの重合はラジカル重合であり、環を形成しながら重合が進行する閉環重合である。環を形成する際、5員環と6員環がそれぞれ形成される。6員環は、一般式(1)で示されるm単位以外に下記一般式(3)で示される繰り返し単位nが混合することもある。

【0019】

【化7】

10

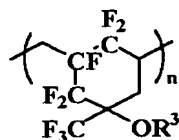
20

30

40

(7)

JP 2004 4697 A 2004.1.8



(3)

【0020】

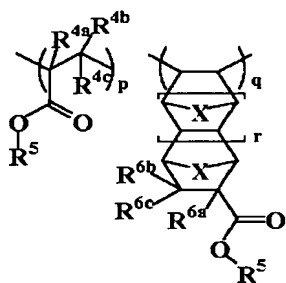
ここで、上記一般式(3)中、 R^3 は、 R^1 、 R^2 と同様で、水素原子あるいは酸不安定基であり、 $k+m+n=1$ である。 n の範囲は0以上0.4以下である。

【0021】

他方のポリマー(ii)におけるカルボキシル基の水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位は、下記一般式(2)において、単位P及び/又は単位Qである。

【0022】

【化8】



(2)

20

(式中、 R^{4a} 、 R^{4b} 、 R^{4c} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^{6c} は同一又は異種の水素原子、メチル基、シアノ基、フッ素原子、又は炭素数1~4のフッ素化されたアルキル基である。 R^5 は酸不安定基、Xはメチレン基、エチレン基、酸素原子、又は硫黄原子であり、 r は0又は1である。)

【0023】

この繰り返し単位を有するポリマー(ii)として具体的には、下記式(2)-1~(2)-4を例示することができる。

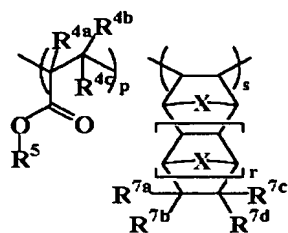
【0024】

【化9】

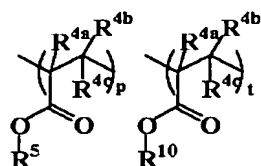
30

(8)

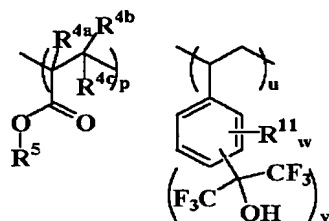
JP 2004 4697 A 2004.1.8



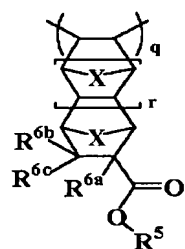
(2)-1



(2)-2



(2)-3



(2)-4

【 0 0 2 5 】

ここで、式(2)-1の繰返し単位S中、 R^{7a} 、 R^{7b} 、 R^{7c} 及び R^{7d} は、水素原子、水酸基、 $-(CH_2)_eC(R^8)_2(OR^9)$ 、 $-(CH_2)_eCO_2R^9$ 、又は置換基内に水酸基又はエーテル結合あるいはエステル結合の形で酸素を含有可能な炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^8 は水素原子、メチル基、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 e は0~4の整数、 R^9 は水素原子、密着性基、酸不安定基、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^{10} は密着性基、 R^{11} はフッ素原子又はトリフルオロメチル基、 w は0~4の整数、 v は1又は2である。

【 0 0 2 6 】

この場合、式(2)-1~(2)-4のポリマーに密着性を向上させる点から下記のような繰返し単位Xを導入することもできる。

【 0 0 2 7 】

【 化 1 0 】

10

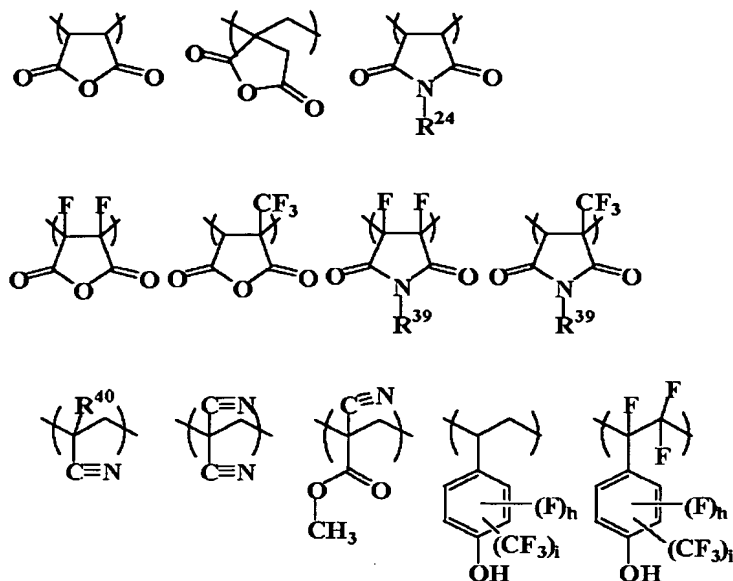
20

30

40

(9)

JP 2004 4697 A 2004.1.8



10

【0028】

上記式中、 R^{24} は、水素原子、メチル基、フェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、又はヒドロキシ基、 R^{39} は、水素原子、メチル基、フェニル基、*p*-ヒドロキシフェニル基、又はヒドロキシ基、 R^{40} は、水素原子、又はメチル基、*k* は 0～4 の整数、*i* は 0～4 の整数を示す。

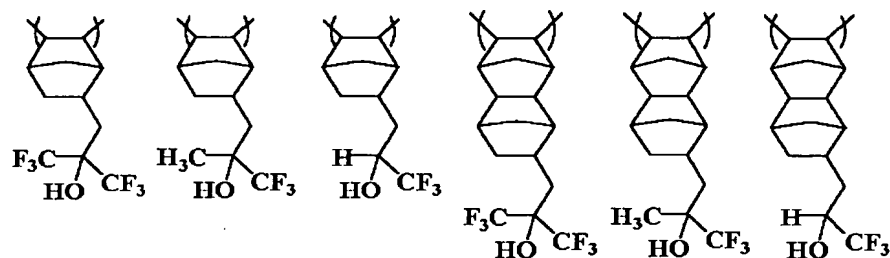
20

【0029】

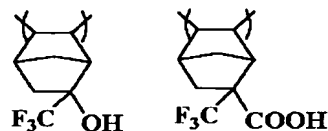
更に、密着性基を含有する下記ノルボルネン誘導体単位 γ を共重合させることもできる。

【0030】

【化11】



30

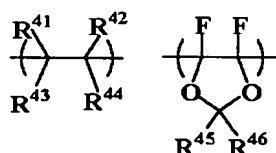


【0031】

透過率向上のための下記繰り返し単位 ε を共重合させることもできる。

40

【化12】



【0032】

ここで、 $R^{41} \sim R^{44}$ はフッ素原子、水素原子、又は炭素数 1～4 のフッ素化されたアルキル基であり、 $R^{41} \sim R^{44}$ の内少なくとも 1 つは 1 個以上のフッ素原子を含む。

50

(10)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

R^{45} 、 R^{46} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

【0033】

なお、式(2)の繰り返し単位を有する高分子化合物において、単位P、q、s、t、u、x、y、zの割合は、 $P + q + s + t + u + x + y + z = U$ とすると、 P/U は、0以上0.9以下、 q/U は、0以上0.9以下であるが、 $P + q = 0$ とはならない($P + q > 0$)。 s/U 、 t/U 、 u/U は、それぞれ0以上0.7以下、 x/U 、 y/U 、 z/U は、それぞれ0以上0.5以下である。

【0034】

ここで、上記式において、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、1-アダマンチル基、(2-アダマンチル)メチル基等が例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ炭素数1~10のものが好ましい。

【0035】

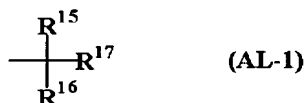
フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0036】

また、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、 R^9 で示される酸不安定基としては同一でも異種でもよく、種々選定されるが、下記一般式(AL-1)に示すように、炭素数4~61、好ましくは炭素数4~20の三級炭化水素基が挙げられる。このとき、環式構造を持つ方がエッチング耐性向上効果が高い。環式構造は、単環構造でもよいが、有橋環式構造であれば更にエッチング耐性を向上させることができる。また、環式構造を導入した酸脱離基は、脱離反応性が高く、コントラスト、即ち溶解の γ を向上させることができる。

【0037】

【化13】



【0038】

ここで、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一又は異種の炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状の炭化水素基であり、有橋環式炭化水素基であってもよい。 R^{15} と R^{16} 、 R^{16} と R^{17} 、 R^{15} と R^{17} とがそれぞれ結合してこれらの結合する炭素原子と共に単環又は有橋環等の環を形成してもよい。具体的には下記に例示することができる。

【0039】

【化14】

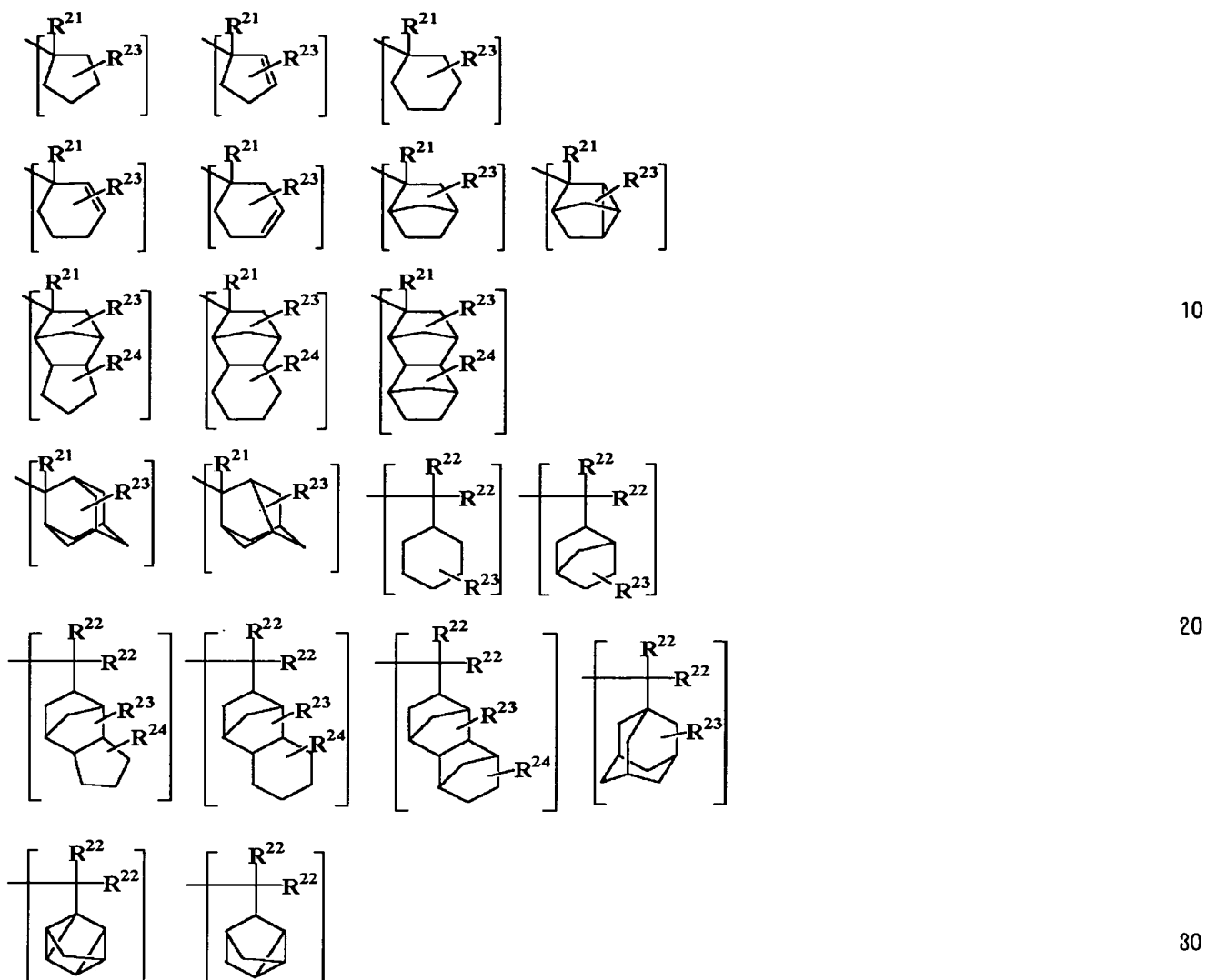
10

20

30

(11)

JP 2004 4697 A 2004.1.8



(式中、 R^{21} 及び R^{22} は炭素数 1～6 のヘテロ原子を含んでもよい 1 価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR^{25}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{25}$ 、 $-N(R^{25})_2$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{25}-$ などの形態で含有又は介在することができる。 R^{25} は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【0040】

R^{21} 及び R^{22} の具体例としてはメチル基、エチル基、フロビル基、イソフロビル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロフロビル基、シクロフロビルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{23} 、 R^{24} としては、水素原子、それぞれ直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、フロビル基、イソフロビル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基等を例示できる。

【0041】

更に、酸不安定基は、下記一般式 (AL-10)、(AL-11) で示される酸不安定基であってもよい。

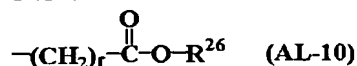
50

(12)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

【0042】

【化15】



【0043】

式 (AL-10)、(AL-11) において R^{26} 、 R^{29} は炭素数 1～61、好ましくは炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよい。 10

【0044】

R^{27} 、 R^{28} は水素原子、又は炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 f は 0～10 の整数である。 R^{27} と R^{28} 、 R^{27} と R^{29} 、 R^{28} と R^{29} はそれぞれ結合してこれらが結合する炭素原子、酸素原子と共に環を形成してもよい。

【0045】

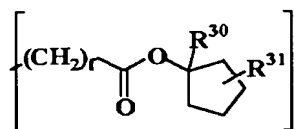
式 (AL-10) に示される化合物を具体的に例示すると、セトセープトキシカルボニル基、セトセープトキシカルボニルメチル基、セトセーアミロキシカルボニル基、セトセーアミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられ、更に下記一般式 (AL-10)-1～(AL-10)-9 を示される置換基等が挙げられる。 20

【0046】

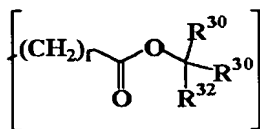
【化16】

(13)

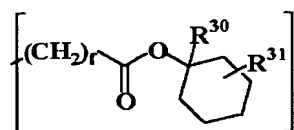
JP 2004 4697 A 2004.1.8



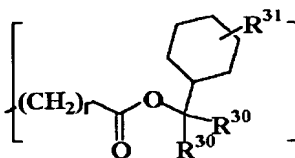
(AL-10)-1



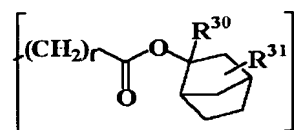
(AL-10)-2



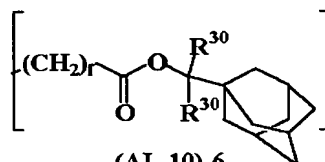
(AL-10)-3



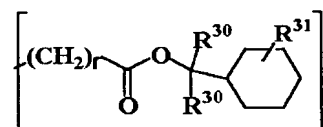
(AL-10)-4



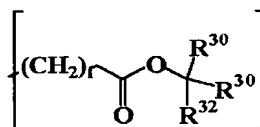
(AL-10)-5



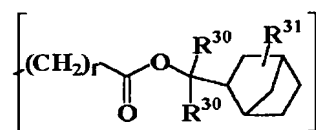
(AL-10)-6



(AL-10)-7



(AL-10)-8



(AL-10)-9

【 0 0 4 7 】

式 (AL-10)-1 ~ (AL-10)-9 中、 R^{30} は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はアラルキル基を示す。 R^{31} は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{32} は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はアラルキル基を示す。

【 0 0 4 8 】

式 (AL-11) で示されるアセタール化合物を例示すると、下記式 (AL-11)-1 ~ (AL-11)-23 が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

【 化 1 7 】

10

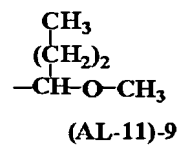
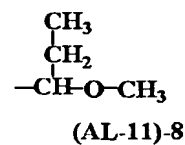
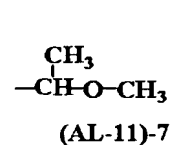
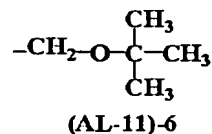
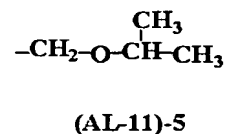
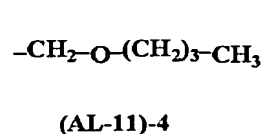
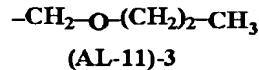
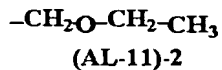
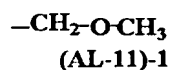
20

30

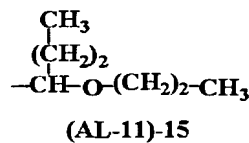
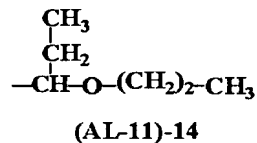
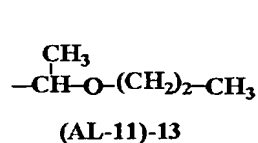
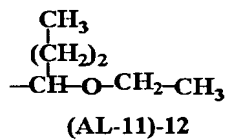
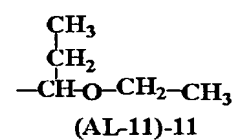
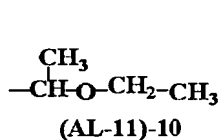
40

(14)

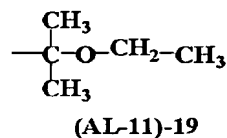
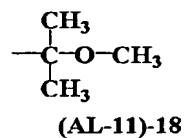
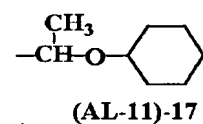
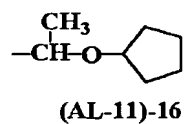
JP 2004 4697 A 2004.1.8



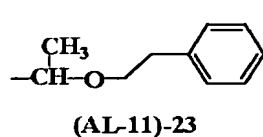
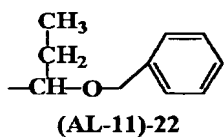
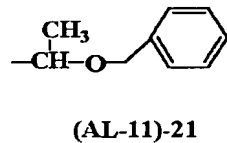
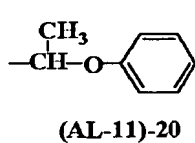
10



20



30



40

【 0 0 5 0 】

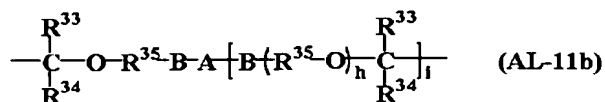
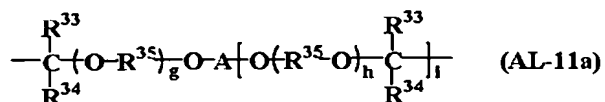
また、酸不安定基としては、下記一般式 (AL-11a) あるいは (AL-11b) で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 8 】

(15)

JP 2004 4697 A 2004.1.8



【0052】

式中、 R^{33} 、 R^{34} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{33} と R^{34} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{33} 、 R^{34} は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{35} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 g 、 h は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 i は1～7の整数である。Aは、 $(i+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。

10

【0053】

この場合、好ましくは、Aは2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 i は好ましくは1～3の整数である。

20

【0054】

一般式(AL-11a)、(AL-11b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(AL-11)-24～(AL-11)-31のものが挙げられる。

【0055】

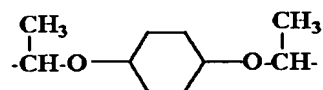
【化19】

(16)

JP 2004 4697 A 2004.1.8



(AL-11)-24



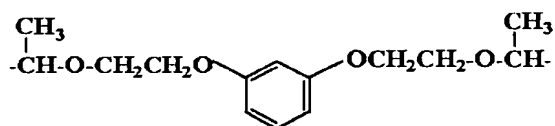
(AL-11)-25



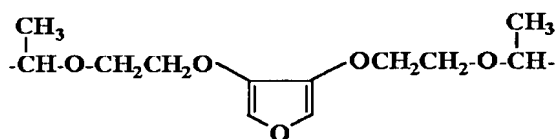
(AL-11)-26



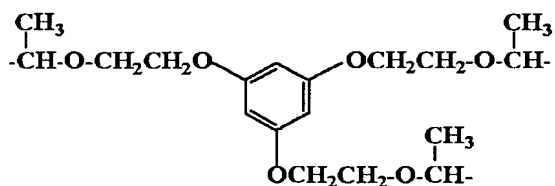
(AL-11)-27



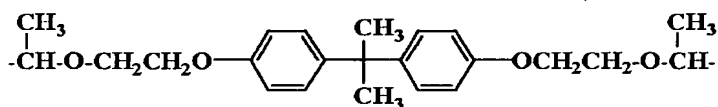
(AL-11)-28



(AL-11)-29



(AL-11)-30



(AL-11)-31

【 0 0 5 6 】

次に、 R^9 及び R^{10} で表される密着性基について説明する。密着性基としては種々選定されるが、特に下記一般式で示される基等であることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

【 化 2 0 】

10

20

30

(18)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

合物の (i)、(ii) のブレンド物 (ベース樹脂)、

(B) 有機溶剤、

(C) 酸発生剤

を含有するものとすることができる。

この場合、これらレジスト材料に、更に

(D) 塩基性化合物、

(E) 溶解阻止剤

を配合してもよい。

【0061】

本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-ハロアミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-フロパノール、1-エトキシ-2-フロパノール等のアルコール類、フロビレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、フロビレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、フロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、フロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシフロビオン酸メチル、3-エトキシフロビオン酸エチル、酢酸セチル、フロビオン酸セチル、フロビレングリコールモノセチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0062】

また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-フロパノール、2,4-ジフルオロフロビオン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘフタフルオロブチレート、エチルヘフタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロフロビオネート、エチルペンタフルオロフロビニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、Sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサノン、2,2,3,3,4,4,4-ヘフタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘフタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘフタフルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘフタフルオロ-2-ペンタノール、3,3,4,4,5,5,5-ヘフタフルオロ-2-ペンタノン、イソフロビル4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデカノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3-テトラフルオロフロビオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2,5-ジメチル-3,6-ジオキサノアニオン)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、1H,1H,2H,3H

10

20

30

40

50

(19)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

、3H-パーフルオロノナン-1、2-ジオール、1H、1H、9H-パーフルオロ-1-ノナンール、1H、1H-パーフルオロオクタノール、1H、1H、2H、2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5、8、11、14-テトラメチル-3、6、9、12、15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリプチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2、5、8-トリメチル-3、6、9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリベンチルアミン、パーフルオロトリフロビルアミン、1H、1H、2H、3H、3H-パーフルオロウンデカン-1、2-ジオール、トリフルオロアタノール、1、1、1-トリフルオロ-5-メチル-2、4-ヘキサンジオン、1、1、1-トリフルオロ-2-フロパノール、3、3、3-トリフルオロ-1-フロパノール、1、1、1-トリフルオロ-2-フロビルアセテート、パーフルオロ（アチルテトラヒドロフラン）、パーフルオロデカリン、パーフルオロ（1、2-ジメチルシクロヘキサン）、パーフルオロ（1、3-ジメチルシクロヘキサン）、フロビレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、フロビレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸アチル、3-トリフルオロメトキシフロビオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、フロビレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸アチル、1、1、1-トリフルオロ-5、5-ジメチル-2、4-ヘキサンジオン等が挙げられる。

10

【0063】

これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-フロパノールの他、安全溶剤であるフロビレングリコールモノメチルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

20

【0064】

上記溶媒の使用量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対し300～10、000部、特に500～5、000部とすることができ。

【0065】

（C）成分の酸発生剤としては、下記一般式（4）のオニウム塩、式（5）のジアソメタン誘導体、式（6）のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

30

【0066】

酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式（4）で示される。

【0067】



（式中、 R^{51} はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 i は2又は3である。）

【0068】

R^{51} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、フロビル基、アチル基、ベンチル基、2-オキシシクロペンチル基、ノルボルニル基、アゲマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-セフェン-7-アトキシフェニル基、m-セフェン-7-アトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-セフェン-7-アチルフェニル基、4-アチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1、1、1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロアタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼン

40

50

(20)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

スルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、アタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0069】

オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（パーセプトキシフェニル）フェニルヨードニウム、パートルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、パートルエンスルホン酸（パーセプトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（パーセプトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（パーセプトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（パーセプトキシフェニル）スルホニウム、パートルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、パートルエンスルホン酸（パーセプトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、パートルエンスルホン酸ビス（パーセプトキシフェニル）フェニルスルホニウム、パートルエンスルホン酸トリス（パーセプトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロアタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、アタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、パートルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、パートルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、パートルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、パートルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボルニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス[メチル（2-オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

【0070】

次に、ジアソメタン誘導体は下記式（5）で示される。

【化21】



（式中、 R^{52} 、 R^{53} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又は八口ゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又は八口ゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。）

【0071】

R^{52} 、 R^{53} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。八口ゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロアチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、パーメトキシフェニル基、メーメトキシフェニル基、オーメトキシフェニル基、エトキシフェニル基、パーセプトキシフェニル基、メーセプトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-セプトチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。八口ゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

(21)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

【0072】

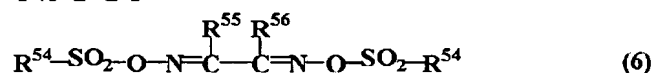
ジアソメタン誘導体の具体例としては、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアソメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアソメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアソメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアソメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアソメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアソメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアソメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアソメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアソメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアソメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアソメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアソメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアソメタン、ビス（sec-アミルスルホニル）ジアソメタン、ビス（tert-アミルスルホニル）ジアソメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアソメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアソメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアソメタン等が挙げられる。

10

【0073】

また、グリオキシム誘導体は下記式（6）で示される。

【化22】



（式中、 $\text{R}^{54} \sim \text{R}^{56}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。 R^{55} 、 R^{56} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{55} 、 R^{56} はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。）

20

【0074】

$\text{R}^{54} \sim \text{R}^{56}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{52} 、 R^{53} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{55} 、 R^{56} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキレン基等が挙げられる。

【0075】

グリオキシム誘導体の具体例としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

30

40

【0076】

50

(22)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(
 P-ートルエンスルホニル)フロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(P-ートルエン
 スルホニル)フロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘ
 キシルジスルホン等のジスルホン誘導体、P-ートルエンスルホン酸2,6-ジニトロベン
 ジル、P-ートルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネー
 ト誘導体、1,2,3-トリリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス
 (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(P-ートルエン
 スルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-
 リフレート、フタルイミド-イル-トリレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキ
 シイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-
 リフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イル-n-ブチルトリ
 フレート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

10

【0077】

上記記載した酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム
 、トリフルオロメタンスルホン酸(P-セプトセプトキシフェニル)ジフェニルスルホ
 ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス(P-セプトセプトキシフェニル)スル
 ホニウム、P-ートルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、P-ートルエンスルホン酸
 トリス(P-セプトセプトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン
 酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2
 -オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニ
 ル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニル
 メチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホ
 ニル)ジアソメタン、ビス(P-ートルエンスルホニル)ジアソメタン、ビス(シクロヘキ
 シルスルホニル)ジアソメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアソメタン、ビス(イ
 ソブチルスルホニル)ジアソメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアソメタン、
 ビス(n-プロピルスルホニル)ジアソメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアソ
 メタン、ビス(セプトセプトチルスルホニル)ジアソメタン等のジアソメタン誘導体、ビ
 ス-オー(P-ートルエンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム、ビス-オー(n-ブ
 タンスルホニル)-α-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いら
 れる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができ
 る。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアソメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は
 定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりフロファイルの微調整を行
 うことが可能である。

20

30

【0078】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2~15部が好ましく、0.2部
 より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より
 多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0079】

(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡
 散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合によ
 り、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑
 制し、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンフロファイル等を向上するこ
 とができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号
 、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289
 340号公報等記載)。

40

【0080】

このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン
 類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化
 合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフ

50

(23)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

ニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0081】

第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0082】

第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0083】

第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*-*N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*-*N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*-*N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0084】

混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ペンシルアミン、フェニルアミン、ペンシルジメチルアミン等が例示される。

【0085】

芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0086】

複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ヒラゾール誘導体、フラサン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ペンシルピリジン、メ

10

20

30

40

50

(24)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

トキシビリジン、プトキシビリジン、ジメトキシビリジン、1-メチル-2-ビリジン、4-ビロリジノビリジン、1-メチル-4-フェニルビリジン、2-(1-エチルフロビル)ビリジン、アミノビリジン、ジメチルアミノビリジン等のビリジン誘導体、ビリダジン誘導体、ビリミジン誘導体、ヒラジン誘導体、ヒラソリン誘導体、ヒラソリジン誘導体、ヒペリジン誘導体、ヒペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナソリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、アリン誘導体、アテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

10

【0087】

カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

【0088】

スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ビリジンスルホン酸、P-トルエンスルホン酸ビリジニウム等が例示される。

20

【0089】

水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシビリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ビリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ヒペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ヒペラジン、ヒペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ビロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ビロリジノン、3-ヒペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ビロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ビロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

30

【0090】

アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、フロビオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

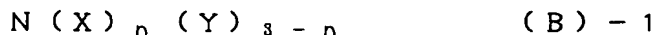
【0091】

イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

40

【0092】

更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもある。



(式中、nは1、2又は3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。)

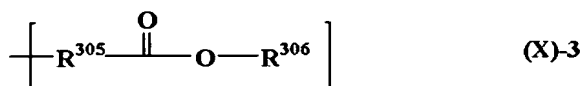
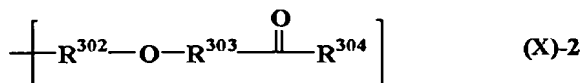
50

(25)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

【0093】

【化23】



10

【0094】

ここで、 R^{300} 、 R^{302} 、 R^{305} は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{301} 、 R^{304} 、 R^{306} は水素原子もしくは炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0095】

R^{303} は単結合もしくは炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、 R^{306} は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

20

【0096】

一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアサビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアサビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアサビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチリルオキシエチル)アミン、トリス(2-パレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ヒパロイルオキシエチル)アミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-セトリセプトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(セトリセプトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-

30

40

50

(26)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

アセトキシエチル) 2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル]エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ヒドロキシルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(セトセプトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

10

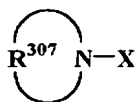
20

30

【0097】

更に下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【化24】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、 R^{307} は炭素数2~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを1個あるいは複数個含むいてもよい。)

40

【0098】

式(B)-2は具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノ

50

(27)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

エチル、メトキシ酢酸 2- (1-ピロリジニル) エチル、4- [2- (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1- [2- (セプトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4- [2- (2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3- (1-ピロリジニル) フロピオン酸メチル、3-ピペリジノフロピオン酸メチル、3-モルホリノフロピオン酸メチル、3- (チオモルホリノ) フロピオン酸メチル、2-メチル-3- (1-ピロリジニル) フロピオン酸メチル、3-モルホリノフロピオン酸エチル、3-ピペリジノフロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3- (1-ピロリジニル) フロピオン酸 2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノフロピオン酸 2-アセトキシエチル、3- (1-ピロリジニル) フロピオン酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノフロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノフロピオン酸グリシジル、3-モルホリノフロピオン酸 2-メトキシエチル、3- (1-ピロリジニル) フロピオン酸 2- (2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノフロピオン酸ブチル、3-ピペリジノフロピオン酸シクロヘキシル、 α - (1-ピロリジニル) メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2-メトキシエチルで挙げることができる。

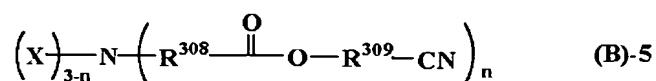
10

【0099】

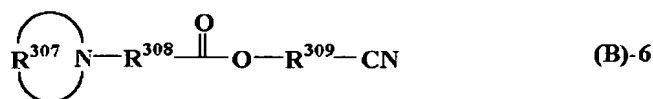
更に、一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

20

【化25】



30



(式中、X、 R^{307} 、 n は前述の通り、 R^{308} 、 R^{309} は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0100】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3- (ジエチルアミノ) フロピオノニトリル、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -3-アミノフロピオノニトリル、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) -3-アミノフロピオノニトリル、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) -3-アミノフロピオノニトリル、N, N-ビス (2-メトキシエチル) -3-アミノフロピオノニトリル、N, N-ビス [2- (メトキシメトキシ) エチル] -3-アミノフロピオノニトリル、N- (2-シアノエチル) -N- (2-メトキシエチル) -3-アミノフロピオン酸メチル、N- (2-シアノエチル) -N- (2-ヒドロキシエチル) -3-アミノフロピオン酸メチル、N- (2-アセトキシエチル) -N- (2-シアノエチル) -3-アミノフロピオン酸メチル、N- (2-シアノエチル) -N-エチル-3-アミノフロピオノニトリル、N- (2-シアノエチル) -N- (2-ヒドロキシエチル) -3-アミノフロピオノニトリル、N- (2-アセトキシエチル) -N- (2-シア

40

50

(28)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

ノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル) - 3 - アミノプロピオニトリル、N - (2 - シアノエチル) - N - テトラヒドロフルフル - 3 - アミノプロピオニトリル、N、N - ビス(2 - シアノエチル) - 3 - アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N、N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N - ビス(2 - アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N - ビス(2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N、N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - シアノメチル - 3 - アミノプロピオン酸メチル、N - シアノメチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N - (2 - アセトキシエチル) - N - (シアノメチル)アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (2 - メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - [2 - (メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N - (シアノメチル) - N - (3 - ヒドロキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル、N - (3 - アセトキシ - 1 - プロピル) - N - (シアノメチル)アミノアセトニトリル、N - シアノメチル - N - (3 - ホルミルオキシ - 1 - プロピル)アミノアセトニトリル、N、N - ビス(シアノメチル)アミノアセトニトリル、1 - ビロリジンプロピオニトリル、1 - ビロリジンプロピオニトリル、4 - モルホリンプロピオニトリル、1 - ビロリジンアセトニトリル、4 - モルホリンアセトニトリル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N、N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、N、N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオン酸シアノメチル、3 - ジエチルアミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N、N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N、N - ビス(2 - アセトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N、N - ビス(2 - ホルミルオキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N、N - ビス(2 - メトキシエチル) - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、N、N - ビス[2 - (メトキシメトキシ)エチル] - 3 - アミノプロピオン酸(2 - シアノエチル)、1 - ビロリジンプロピオン酸シアノメチル、1 - ビロリジンプロピオン酸シアノメチル、4 - モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1 - ビロリジンプロピオン酸(2 - シアノエチル)、1 - ビロリジンプロピオン酸(2 - シアノエチル)、4 - モルホリンプロピオン酸(2 - シアノエチル)が例示される。

【0101】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0102】

(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定

10

20

30

40

50

(29)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

基としてはR⁵の具体例で挙げられるが、R⁵と同じであっても異なっていてよい。

【0108】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-（1-メチルエチリデン）ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]-2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）吉草酸、トリス（4'-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,1-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[（4-フルオロフェニル）メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-（4-フルオロフェニル）メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[（2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル）メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[（4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル）メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[（3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル）メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジ-セトリセプトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-セトリセプトキシカルボニル、ビス（4-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4-セトリセプトキシフェニル）メタン、ビス（4-セトリセプトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、ビス（4-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）メタン、ビス（4-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、2,2-ビス（4'-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ））フロパン、2,2-ビス（4'-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）フロパン、2,2-ビス（4'-セトリセプトキシフェニル）フロパン、2,2-ビス（4'-セトリセプトキシカルボニルオキシフェニル）フロパン、2,2-ビス（4-セトリセプトキシカルボニルメチルオキシフェニル）フロパン、2,2-ビス（4'-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）フロパン、2,2-ビス（4'-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）フロパン、4,4-ビス（4'-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）吉草酸セトリセプトチル、4,4'-ビス（4'-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）吉草酸セトリセプトチル、4,4'-ビス（4'-セトリセプトキシフェニル）吉草酸セトリセプトチル、4,4'-ビス（4-セトリセプトキシカルボニルオキシフェニル）吉草酸セトリセプトチル、4,4'-ビス（4'-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）吉草酸セトリセプトチル、4,4'-ビス（4'-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）吉草酸セトリセプトチル、トリス（4-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、トリス（4-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、トリス（4-セトリセプトキシフェニル）メタン、トリス（4-セトリセプトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、トリス（4-セトリセプトキシカルボニルオキシメチルフェニル）メタン、トリス（4-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）メタン、トリス（4-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、1,1,2-トリス（4'-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フ

10

20

30

40

50

(30)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

エニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-セトリセプトキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-セトリセプトキシカルボニルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-セトリセプトキシカルボニルメチルオキシフェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-セトリセプトキシ(1'-エトキシエトキシ)フェニル)エタン、1, 1, 2-トリス(4'-セトリセプトキシ(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-セトリセプトチル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸セトリセプトチル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸セトリセプトチル、コール酸セトリセプトチル、デオキシコール酸セトリセプトチル、アダマンタンカルボン酸セトリセプトチル、アダマンタン酢酸セトリセプトチル、1, 1'-ビシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラセトリセプトチル等が挙げられる。

10

【0104】

(E)成分の配合量は、適宜選定されるが、ベース樹脂100部に対して20部以下、特に15部以下が好ましい。

【0105】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0106】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

20

【0107】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ m、好ましくは0.2~0.3 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~180℃、10秒~5分間、好ましくは80~150℃、30秒~3分間ポストエクスポージャーベーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。また、狭帯域化されたエキシマレーザーによる定在波の発生を押さえるために、基板とレジストとの中間に反射防止膜を作成してもよく、また、レジストの上層に反射防止膜を作成してもよい。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂等のエキシマレーザー、X線及び電子線、特にArFエキシマレーザー、F₂レーザー、Ar₂レーザー、軟X線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及

30

40

50

(31)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

み下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0108】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下の波長における透明性に優れた一般式(1)に示される樹脂(i)と、アルカリ溶解のコントラストが優れている樹脂(ii)のブレンドをベース樹脂として用いることによりレジストの透明性とアルカリ溶解コントラストが向上し、それと同時に優れたプラズマエッチング耐性を有することがわかった。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂レーザー露光における微細化しかも基板に対してアスペクト比の高い垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適であることを特徴とする。

10

【0109】

【実施例】

以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0110】

【評価例】

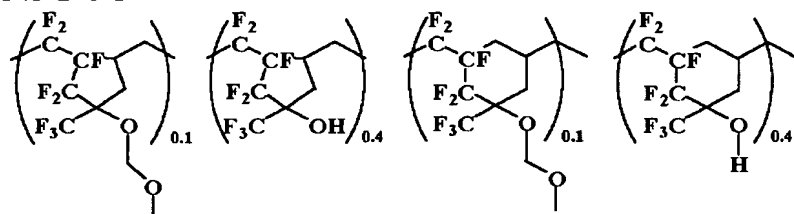
ポリマー透過率測定

下記に示すポリマー1~7を、表1に示す重量比でブレンドした混合物又はポリマー19をフロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)129に十分に溶解させ、0.2μmのテフロン製フィルターで過してポリマー溶液を調製した。

20

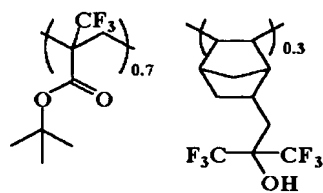
【0111】

【化26】

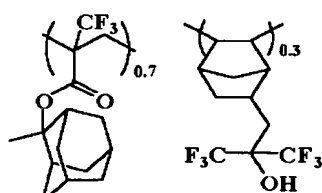


ポリマー 1

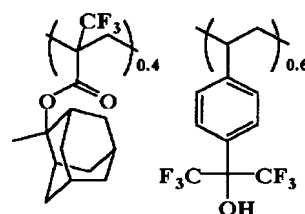
30



ポリマー 2

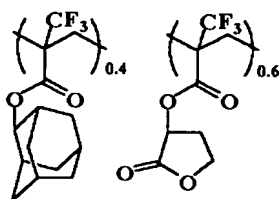


ポリマー 3

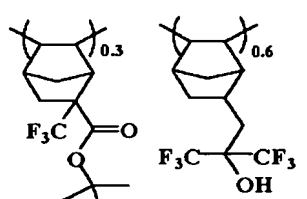


ポリマー 4

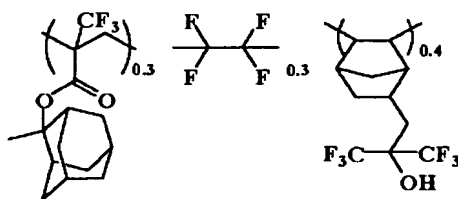
40



ポリマー 5



ポリマー 6



ポリマー 7

50

(32)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

【0112】

ポリマー溶液を MgF_2 基板上にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて 100°C で90秒間ベークし、厚さ 200nm のポリマー膜を MgF_2 基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計（日本分光製、VUV-200S）を使用して、 248nm 、 193nm 、 157nm における透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

ポリマー混合物(重量比)	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
ポリマー1+ポリマー2(8:2)	93	91	63
ポリマー1+ポリマー2(6:4)	93	90	55
ポリマー1+ポリマー3(8:2)	92	90	61
ポリマー1+ポリマー4(8:2)	92	42	57
ポリマー1+ポリマー5(8:2)	92	88	59
ポリマー1+ポリマー6(8:2)	92	92	61
ポリマー1+ポリマー7(8:2)	92	93	69
ポリマー1	93	92	71
ポリマー2	90	3	48
ポリマー3	88	5	42
ポリマー4	93	12	39
ポリマー5	90	91	50
ポリマー6	93	92	60

【0114】

レジスト調製及び露光

上記ポリマー混合物又はポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量を用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-30(Brewer Science社製)を 85nm の膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて 120°C で90秒間ベークし、レジストの厚みを 200nm の厚さにした。これに F_2 レーザー(リソテックジャパン社、VUVES-4500)で露光量を変化させながら露光し、露光後直ちに 120°C で90秒間ベークし(PEB)、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をEセムとして、レジストの感度、そのときの傾きの $\tan\theta$ を γ として求めた。

【0115】

また、 MgF_2 基板にCrパターンを形成したマスクを使い、レジスト膜とクロムパターン面とを密着させて F_2 レーザーを照射し、密着露光を行った。露光後同様にPEB、現像を行いパターン形成した。パターンの断面をSEM観察し、形成できた最小のパターンを解像度とした。

【0116】

【表2】

(33)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)	γ	解像度 (μm)
ポリマー 1 (80) ポリマー 2 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	18	9.6	0.12
ポリマー 1 (60) ポリマー 2 (40)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	23	9.4	0.14
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	22	12.8	0.12
ポリマー 1 (80) ポリマー 4 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	7.3	8.8	0.13
ポリマー 1 (80) ポリマー 5 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	18	10.6	0.12
ポリマー 1 (80) ポリマー 6 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	28	10.3	0.13
ポリマー 1 (90) ポリマー 7 (10)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	26	9.5	0.13
ポリマー 1 (90) ポリマー 8 (10)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	22	12.8	0.12
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG1 (4)	TMMEA (0.1)	—	PGMEA (1000)	18	12.5	0.12
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG1 (4)	AAA (0.1)	—	PGMEA (1000)	22	13.5	0.11
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG1 (4)	AACN (0.1)	—	PGMEA (1000)	28	20.9	0.11
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1 (10)	PGMEA (1000)	18	10.5	0.13
ポリマー 1 (80) ポリマー 3 (20)	PAG2 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	15	15.3	0.12

【 0 1 1 7 】

【 表 8 】

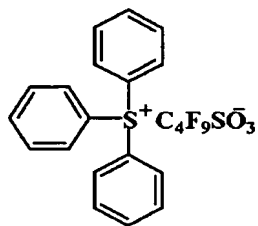
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)	γ	解像度 (μm)
ポリマー 1 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	8.5	6.3	0.16
ポリマー 2 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	35	15.6	0.16
ポリマー 3 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	20	12.3	0.17
ポリマー 4 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	6.5	5.3	0.18
ポリマー 5 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	23	12.8	0.16
ポリマー 6 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	12	7.3	0.18
ポリマー 7 (100)	PAG1 (4)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1000)	29	10.2	0.2

【 0 1 1 8 】

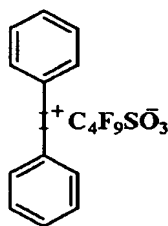
(34)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

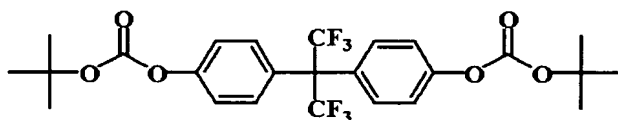
【化 27】



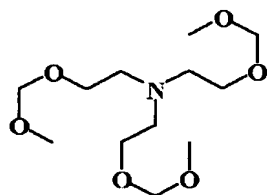
PAG1



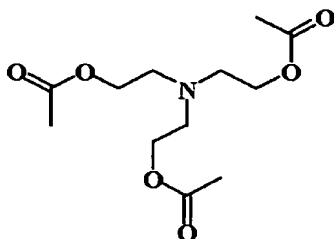
PAG2



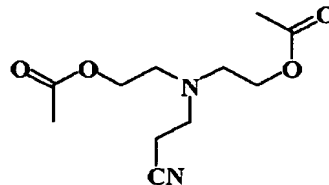
DRI1



TMMEA



AAA



AACN

【0119】

ドライエッチング耐性試験

耐ドライエッチング性の試験では、ポリマー29をPGMEA109に溶解させて0.2 μmサイズのテフロン製フィルターで過したポリマー溶液をSi基板にスピンコートで成膜し、300nmの厚さの膜にし、2系統の条件で評価した。

(1) CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	1.300W
ギャップ	9mm
CHF ₃ ガス流量	30ml/min
CF ₄ ガス流量	30ml/min
Arガス流量	100ml/min
時間	30sec

(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置LE-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
Cl ₂ ガス流量	30ml/min
BCl ₃ ガス流量	30ml/min

10

20

30

40

50

CHF₃ ガス流量100ml/min
O₂ ガス流量2ml/min
時間30sec
【0120】
【表4】

ポリマー混合物(重量比)	CHF ₃ /CF ₄ 系がスエッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系がスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー 1+ポリマー 2(8:2)	220	288
ポリマー 1+ポリマー 2(6:4)	193	245
ポリマー 1+ポリマー 3(8:2)	177	203
ポリマー 1+ポリマー 4(8:2)	152	166
ポリマー 1+ポリマー 5(8:2)	206	277
ポリマー 1+ポリマー 6(8:2)	185	185
ポリマー 1+ポリマー 7(8:2)	196	206
ポリマー 1	280	350

10

【0121】
上記の結果から、本発明の高分子化合物(i)、(ii)のブレンド物を用いたレジスト材料は、F₂(157nm)の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、VUVES露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、高いγ値を有する高コントラストなポジ型レジストの特性を示し、密着露光での解像力も高く、かつエッチング耐性にも優れることがわかった。

20

(36)

JP 2004 4697 A 2004.1.8

フロントページの続き

(72)発明者 原田 裕次

新潟県中 城郡 城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 河合 義夫

新潟県中 城郡 城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00

BE10 BG00 CB08 CB14 CB41 CB45 CC20 FA17